

ICS 13.310
A 92



中华人民共和国国家标准

GB/T 19267.11—2008
代替 GB/T 19267.11—2003

GB/T 19267.11—2008

刑事技术微量物证的理化检验 第 11 部分：高效液相色谱法

Physical and chemical examination of trace evidence in forensic sciences—
Part 11: High performance liquid chromatography

中华人民共和国
国家标准
刑事技术微量物证的理化检验
第 11 部分：高效液相色谱法
GB/T 19267.11—2008

*

中国标准出版社出版发行
北京复兴门外三里河北街 16 号
邮政编码：100045

网址 www.spc.net.cn

电话：68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 14 千字
2008 年 11 月第一版 2008 年 11 月第一次印刷

*

书号：155066·1-34858 定价 14.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换

版权专有 侵权必究

举报电话：(010)68533533



GB/T 19267.11—2008

2008-08-14 发布

2009-03-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

7.6 定性分析

在特定的色谱条件下(流动相组成、色谱柱、柱温等不变),被测化合物与标样的保留值一致,可以初步认为被测化合物与标样相同。若流动相组成经多次改变后,被测化合物的保留值均与标准样的保留值相一致,就能够进一步证明被测化合物与标准样为同一化合物。

7.7 定量分析

7.7.1 归一化法

7.7.1.1 校正因子测定

基于等量的不同物质在同一检测器上的响应值不同,故需要引入校正因子。

准确称取一定量的被测组分纯品和标准物,混合均匀后溶于合适的溶剂或者分析所用的流动相中。分别测得相应的峰面积,按下述公式计算各被测组分的校正因子:

$$f'_i = f_i/f_s = (W_i \times A_s)/(W_s \times A_i)$$

式中:

f'_i ——组分 i 的相对校正因子;

f_i ——组分 i 的绝对校正因子;

f_s ——标准物 s 的绝对校正因子;

W_i ——组分 i 的量;

A_i ——组分 i 的峰面积;

W_s ——标准物 s 的量;

A_s ——标准物 s 的峰面积。

7.7.1.2 归一化的含量计算

在相同的分析条件下,试样中全部组分都显示出色谱峰时,测量的全部峰面积经相应的校正因子修正并归一化,按下式获得每个组分的百分含量:

$$C_i(\%) = A_i f_i / (A_1 f_1 + A_2 f_2 + A_3 f_3 + \dots + A_n f_n) \times 100\%$$

式中:

C_i —— i 组分的百分含量;

A_i —— i 组分在试样实测时获得的峰面积。

7.7.2 外标法

使用与待测组分同质的纯品配制成具有梯度浓度的标准溶液,建立标准溶液与其相应的响应值(峰面积)的校准曲线。在相同的分析条件下,准确注射相同体积的试样并测出峰面积,然后从校准曲线上求得量。

7.7.3 内标法

选择一个合适的纯品作为内标物,它的性质与被测组分相近但与被分析体系中所有组分完全分离。准确称取一定量的被测组分纯品与内标物,分别溶于合适的溶剂或者分析所用的流动相中,并配制成一定浓度的贮液。将被测组分的贮液配制成具有梯度浓度的标准溶液,并使每种标准溶液含有等量的内标物。建立被测组分和等量内标物的面积比与被测组分浓度的校准曲线。在相同的分析条件下注射相同体积,内含等量内标物的试样,测出二者的面积比,然后从校准曲线上求得量。

8 结果表述

检材谱图与比对样品谱图或标准谱图进行定性比较或定量测定后,给出检材与何种比对样品成分相同或不相同,以及含量范围的结论。此外,还应注明检测条件。

前 言

GB/T 19267《刑事技术微量物证的理化检验》分为 12 个部分:

- 第 1 部分:红外吸收光谱法;
- 第 2 部分:紫外-可见吸收光谱法;
- 第 3 部分:分子荧光光谱法;
- 第 4 部分:原子发射光谱法;
- 第 5 部分:原子吸收光谱法;
- 第 6 部分:扫描电子显微镜/X 射线能谱法;
- 第 7 部分:气相色谱-质谱法;
- 第 8 部分:显微分光光度法;
- 第 9 部分:薄层色谱法;
- 第 10 部分:气相色谱法;
- 第 11 部分:高效液相色谱法;
- 第 12 部分:热分析法。

本部分为 GB/T 19267 的第 11 部分。

本部分代替 GB/T 19267.11—2003《刑事技术微量物证的理化检验 第 11 部分:高效液相色谱法》。

本部分与 GB/T 19267.11—2003 相比主要变化有:

- 对部分术语和定义进行了修改(见本部分和 GB/T 19267.11—2003 的第 3 章);
- 对仪器组成、技术参数进行了修改和补充(见本部分和 GB/T 19267.11—2003 的第 5 章);
- 对检材处理方法进行了修改(见本部分和 GB/T 19267.11—2003 的 6.1)。

本部分由中华人民共和国公安部提出。

本部分由全国刑事技术标准化技术委员会理化检验标准化分技术委员会(SAC/TC 179/SC 4)归口。

本部分起草单位:云南省公安厅物证鉴定中心。

本部分主要起草人:李虹。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为:

- GB/T 19267.11—2003。

5.2 主要技术要求

5.2.1 色谱柱系粒径为 3 μm 、5 μm 和 10 μm ，最佳为 3 μm 填料(多孔物如硅胶、氧化铝、高分子的多孔小球或是表面多孔的物质如固体硅珠上化学键合一个薄薄的多孔层充填而成)。

5.2.2 输送流动相的泵最高输出压力应达 40 MPa~50 MPa。要求以恒流量泵输送液体，使保留时间保持不变。

5.2.3 根据被测样品的量配用相应的环管进样器，批量样品的分析，应尽可能使用自动进样器。

5.2.4 包括联接管路在内从进样阀到检测器应尽量减小柱外死体积，避免样品带的扩散而导致分离度的降低。

5.2.5 整个色谱仪器系统必须耐腐蚀、无表面吸附，常用不锈钢材料。另外，也有采用全塑料系统的，如聚四氟乙烯材料。

6 检材处理和样品制备

6.1 检材处理

在进行 HPLC 分析前，必须对被测样品进行处理。样品预处理是 HPLC 分析的重要部分，经样品预处理可相对除净损害色谱柱的物质，对试样进行预富集，消除与待测组分峰重叠的干扰组分，将待测组分转变为适于检测的形式，提高检测灵敏度和选择性。

使用 HPLC 分析的常见微量物证主要有：爆炸残留物中的炸药，纤维上的染料，化妆品，粘合剂中的防腐剂以及书写材料等。

检材应根据被测组分的理化性质和其基体情况进行必要的处理，当其基体并不太复杂，可直接浸泡提取、浓缩即可进行 HPLC 分析。如果基体比较复杂则根据杂质的性质采取液-液萃取、固相萃取、样品衍生化等预处理方法后进行 HPLC 分析。

6.2 样品制备

经过提取、净化和浓缩后的样品首先经 0.20 μm 或 0.45 μm 的滤膜过滤，然后在氮气流下吹干，再用本次实验的流动相溶解，获得透明澄清的样品溶液，否则还需再次过滤。

7 试验方法

7.1 分离方法的选择

7.1.1 根据试样的分子量、极性、溶解度、化学结构等选择合适的方法。

7.1.2 分子量在 200~2 000 之间，可用液-液分配色谱法或液-固吸附色谱法。

7.1.3 分子量大于 2 000，可用排阻色谱法。

7.1.4 溶于水并能离解的化合物(如有机酸、有机碱等)，采用离子交换色谱或离子对色谱法。

7.1.5 溶于有机溶剂的强极性化合物，用正相液-液分配色谱法。

7.1.6 溶于有机溶剂的中等极性化合物，用反相液-液分配色谱法或液-固吸附色谱法。

7.2 色谱柱的选择

常规使用的分析柱管内径在 4 mm~8 mm。细管柱分析柱内径为 1 mm~2 mm。1 mm 以下的内径则用于毛细管分析柱。管的内径决定了色谱分离的流速和样品的载量。

色谱柱固定相的粒度通常有 3 μm 、5 μm 、7 μm 、10 μm 等规格，常用的为 5 μm 或 10 μm 。

在分离方法确定之后，根据具体化合物的类型选用适当的色谱柱。对于微量物证的检材，可采用反相或正相液-液分配色谱法，选择 C₈、C₁₈ 烷基-硅胶键合固定相或者氨基、氰基-硅胶键合固定相色谱柱。

7.3 流动相的选择

7.3.1 流动相的组成

7.3.1.1 洗脱剂

能使试样溶解，并达到各组分分离的溶剂。

刑事技术微量物证的理化检验

第 11 部分：高效液相色谱法

1 范围

GB/T 19267 的本部分规定了高效液相色谱的检验方法。

本部分适用于刑事技术领域中微量物证的理化检验，其他领域亦可参照使用。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过 GB/T 19267 的本部分的引用而成为本部分的条款。凡是注日期的引用文件，其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本部分，然而，鼓励根据本部分达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件，其最新版本适用于本部分。

GB/T 9008 液相色谱法术语 柱色谱法和平面色谱法

GB/T 13966 分析仪器术语

GB/T 14666 分析化学术语

3 术语和定义

GB/T 9008、GB/T 13966 和 GB/T 14666 中确立的以及下列术语和定义适用于本部分。

3.1

高效液相色谱法 high performance liquid chromatography(HPLC)

采用高效色谱柱、高灵敏度检测器以及高压输液泵的液相色谱法，称高压液相色谱法或高速液相色谱法。与经典的液相色谱法相比，具有很高的柱效和分离能力，对难挥发、热不稳定、分子量大的高分子化合物及离子型化合物的分析极为有利。

3.2

超高效液相色谱法 ultra performance liquid chromatography(UPLC)

基于色谱理论范德米特(Van Deemeter)方程的理论基础，选用 1.7 μm 小颗粒分离的理论，降低相应的理论塔板高度，使分离度比高效液相色谱法色谱柱使用的填料 5 μm 颗粒分离度提高 70%，柱效提高 3 倍，因而具有更强的分离能力，更快的分析速度和更高的灵敏度，可高灵敏度、快速分离复杂组分如天然产物或中草药及痕量的目标化合物。超高效液相色谱技术是今后高效液相色谱技术发展的趋势。

3.3

色谱图 chromatogram

色谱柱流出物通过检测器时所产生的响应信号对时间或对流动相流出体积的曲线图。

3.4

色谱峰 chromatographic peak

色谱柱流出组分通过检测器系统时所产生的响应信号的微分曲线。

3.5

峰高 peak height

峰的顶点到基线的距离。